



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0144365
(43) 공개일자 2022년10월26일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 230/08 (2006.01) C08F 214/18 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) C09D 143/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08F 230/085 (2022.08)
C08F 214/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7027082
(22) 출원일자(국제) 2021년02월24일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/006774
(87) 국제공개번호 WO 2021/172322
국제공개일자 2021년09월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-029783 2020년02월25일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
칸토 덴카 코교 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 2초메 3반 2고</p> <p>(72) 발명자
마즈다 요시타카
일본 군마켄 시부카와시 시부카와 1497반치 칸토 덴카 코교 가부시키키가이샤 소고가이하츠센타 시부카와가이하츠시즈 나이
후카에 가츠야
일본 군마켄 시부카와시 시부카와 1497반치 칸토 덴카 코교 가부시키키가이샤 소고가이하츠센타 시부카와가이하츠시즈 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 공중합체 조성물**

(57) 요약

장기에 걸친 안정성을 갖는 함불소 공중합체 조성물, 및 당해 조성물을 사용한 불소 수지 도료 또는 바니시를 제공하는 것.

플루오로올레핀 중합 단위 5 ~ 85 몰% 에 대하여 특정한 에틸렌계 불포화 유기 규소 화합물 중합 단위 0.001 ~ 50 몰% 를 용액 중합법에 의해 공중합시킴으로써 합성한 함불소 공중합체, 용매, 및 아민 화합물을 포함하는 조성물, 그리고, 당해 조성물을 사용한 불소 수지 도료 또는 바니시, 그리고, 상기 함불소 공중합체 조성물의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

C09D 127/12 (2013.01)

C09D 143/04 (2013.01)

명세서

청구범위

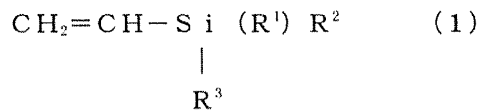
청구항 1

중합 단위로서, 플루오로올레핀을 5 ~ 85 몰%, 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 중에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물을 0.001 ~ 50 몰% 포함하여 구성되는 함불소 공중합체,

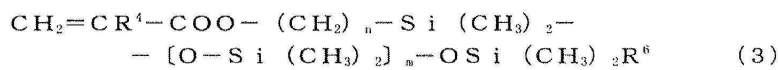
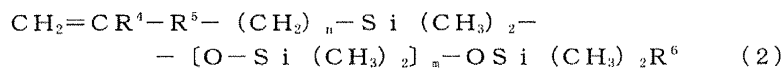
용매, 및

아민 화합물

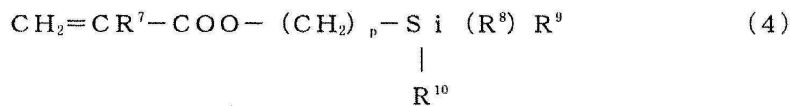
을 포함하는 조성물.



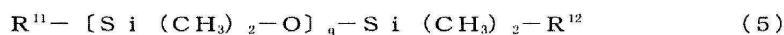
(여기서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은, 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 페닐기, $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CF}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 또는 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 을 나타낸다. R^1 , R^2 , 및 R^3 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다.)



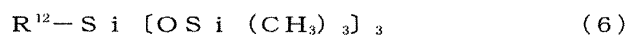
(여기서, R^4 는 수소 원자 또는 메틸기, R^5 는 에테르기, R^6 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, n 은 0 ~ 10, m 은 0 ~ 420 을 나타낸다.)



(여기서, R^7 은 수소 원자 또는 메틸기, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기 또는 $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ 을 나타낸다. R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다. p 는 0 ~ 10 을 나타낸다.)



(여기서, R^{11} 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 혹은 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 혹은 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 혹은 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 를 나타내고, R^{12} 는 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$ 혹은 $-(\text{CH}_2)_r-\text{OOC}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 혹은 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 를 나타내고, q 는 1 ~ 420 을 나타내고, r 은 1 ~ 6 을 나타낸다.)



(여기서, R^{12} 는 상기 정의한 바와 같음.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 함불소 공중합체가 추가로 알킬비닐에테르, 알킬알릴에테르, 비닐에스테르, 메타크릴산에스테르 및 아크릴

산에스테르 중에서 선택된 1 종 이상의 중합 단위를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 아민 화합물을 상기 함불소 공중합체 100 중량부당 0.005 ~ 10 중량부의 양으로 포함하는, 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

용매를 함불소 공중합체 100 중량부당 25 ~ 1900 중량부의 양으로 포함하는, 조성물.

청구항 5

(a) 상기 중합 단위를 용액 중합법으로 공중합시켜 함불소 공중합체를 포함하는 용액을 생성하는 공정을 포함하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

(b) 공정 (a) 에서 얻어진 함불소 공중합체를 포함하는 용액에 아민 화합물을 첨가하는 공정을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

용매로서 아세트산에틸, 아세트산부틸, 자일렌, 톨루엔, 및 메틸에틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하여 공정 (a) 의 공중합을 실시하는, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 이루어지는 바니시 또는 도료.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 조성물로 이루어지는 바니시 또는 도료를, 그라비아 코터, 스펀 코터, 침지 (딤) 도공, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 콤파 코터, 닥터 나이프 코터, 바 코터, 키스 롤 코터, 커튼 플로 코터, 롤러 도공, 스프레이 도공, 정전 스프레이 도공, 로터리 스크린 프린트, 잉크젯 도공, 및 브러시 도포로 이루어지는 군에서 선택되는 도포 방법에 사용하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 기재된 바니시 또는 도료와 도포 방법에 의해 형성되는 도막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 발수발유성이 우수하고, 불소 수지의 특징인 내약품성, 내후성 등의 우수한 특징을 가지며, 또한 아크릴 수지와와의 상용성이 우수한 함불소 공중합체 및 그것을 주성분으로 하는 불소 수지 도료, 바니시에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 용제 가용형의 불소 수지 도료는, 일반적으로 하이드록시알킬비닐에테르와 플루오로올레핀, 또 필요에 따라 알킬비닐에테르, 알킬비닐에스테르 등을 공중합하여 얻어진다. 이러한 함불소 공중합체를 베이스로 하는 도료는, 일반적인 유기 용제에 대한 용해성을 얻기 위해서, 탄화수소 모노머를 40 % 이상 포함하고 있다. 그 때문에 불소 수지 중의 불소 함유량이 저하되고, 함불소 수지에 요구되는 발수발유성, 내오염성 등의 도막 특성이

충분히 얻어지지 않는다. 한편, 그 함불소 공중합체에 소량의 실리콘 오일 등의 유기 규소 화합물을 혼합함으로써, 발수발유성이 향상된다. 그러나, 장기에 있어서의 발수발유 특성을 유지하는 것은 어렵다. 또한 계다가, 용도에 따라서는 실리콘 오일이 도막 표면으로부터 블리드 아웃해 버리기 때문에 실리콘 오일을 사용할 수 없는 것도 있다. 또, 발수발유체로서 퍼플루오로기를 갖는 함불소 단량체와 실릴기를 함유하는 단량체와의 공중합체가 검토되고 있지만, 공중합체의 주골격에 불소 원자를 갖고 있지 않기 때문에 충분한 내후성이 얻어지지 않는다.

[0003] 출원인은, 상기와 같은 문제점을 해결하는 용제 가용형의 불소 수지 도료 또는 바니시를 제공했지만 (특허문헌 1), 안정성을 더욱 개선할 필요가 있었다. 구체적으로는, 당업계에는, 제조 후, 장기에 걸친 (3 개월 이상) 보관의 필요성이 있었다. 함불소 공중합체를 포함하는 용액에 광이 닿으면, 용액은 서서히 겔화하는 경향이 있었다. 이 때문에, 불소 수지 도료 또는 바니시를 용기에 넣어, 정지 (靜置) 하고 있으면, 6 개월 이상 경과할 무렵에는 점도가 상승하는 경향이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공보 제4298117호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은, 장기에 걸친 안정성을 갖는 함불소 공중합체 조성물, 및 당해 조성물을 사용한 불소 수지 도료 또는 바니시를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0007] [1]

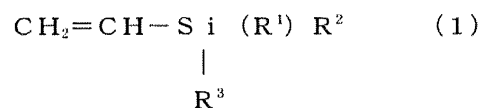
[0008] 중합 단위로서, 플루오로올레핀을 5 ~ 85 몰%, 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 중에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물을 0.001 ~ 50 몰% 포함하여 구성되는 함불소 공중합체,

[0009] 용매, 및

[0010] 아민 화합물

[0011] 을 포함하는 조성물.

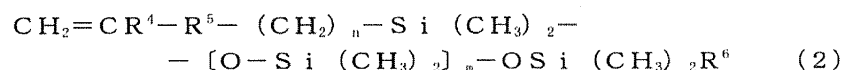
[0012] [화학식 1]



[0013]

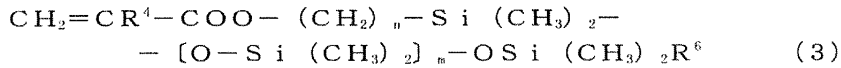
[0014] (여기서, R¹, R², 및 R³ 은, 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 페닐기, -CF₃, -C₂H₄CF₃, -C(CH₃)₃ 또는 -OSi(CH₃)₃ 을 나타낸다. R¹, R², 및 R³ 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다.)

[0015] [화학식 2]



[0016]

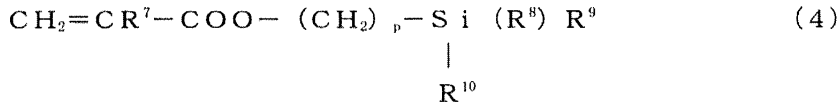
[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] (여기서, R⁴ 는 수소 원자 또는 메틸기, R⁵ 는 에테르기, R⁶ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, n 은 0 ~ 10, m 은 0 ~ 420 을 나타낸다.)

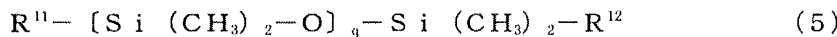
[0020] [화학식 4]



[0021]

[0022] (여기서, R⁷ 은 수소 원자 또는 메틸기, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰ 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기 또는 -OSi(CH₃)₃ 을 나타낸다. R⁸, R⁹, 및 R¹⁰ 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다. p 는 0 ~ 10 을 나타낸다.)

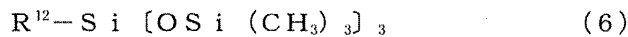
[0023] [화학식 5]



[0024]

[0025] (여기서, R¹¹ 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 혹은 -(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂ 혹은 -(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂ 혹은 -CH=CH₂ 를 나타내고, R¹² 는 -(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂ 혹은 -(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂ 혹은 -CH=CH₂ 를 나타내고, q 는 1 ~ 420 을 나타내고, r 은 1 ~ 6 을 나타낸다.)

[0026] [화학식 6]



[0027]

[0028] (여기서, R¹² 는 상기 정의한 바와 같음.)

[0029] [2]

[0030] 상기 함불소 공중합체가 추가로 알킬비닐에테르, 알킬알릴에테르, 비닐에스테르, 메타크릴산에스테르 및 아크릴산에스테르 중에서 선택된 1 종 이상의 중합 단위를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 [1] 에 기재된 조성물.

[0031] [3]

[0032] 상기 아민 화합물을 상기 함불소 공중합체 100 중량부당 0.005 ~ 10 중량부의 양으로 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 조성물.

[0033] [4]

[0034] 용매를 함불소 공중합체 100 중량부당 25 ~ 1900 중량부의 양으로 포함하는, [3] 에 기재된 조성물.

[0035] 보다 상세하게는, 함불소 공중합체 100 중량부당,

[0036] 용매 25 ~ 1900 중량부, 바람직하게는 43 ~ 900 중량부, 보다 바람직하게는 67 ~ 400 중량부, 및

[0037] 아민 화합물 0.005 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.05 ~ 10 중량부, 보다 바람직하게는 0.05 ~ 5 중량부,

[0038] 를 포함하는, [1] 또는 [2] 에 기재된 조성물.

[0039] [5]

[0040] (a) 상기 중합 단위를 용액 중합법으로 공중합시켜 함불소 공중합체를 포함하는 용액을 생성하는 공정을 포함하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물의 제조 방법.

- [0041] [6]
- [0042] (b) 공정 (a) 에서 얻어진 함불소 공중합체를 포함하는 용액에 아민 화합물을 첨가하는 공정을 추가로 포함하는, [5] 에 기재된 방법.
- [0043] [7]
- [0044] 용매로서 아세트산에틸, 아세트산부틸, 자일렌, 톨루엔, 및 메틸에틸케톤으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 사용하여 공정 (a) 의 공중합을 실시하는, [5] 또는 [6] 에 기재된 방법.
- [0045] [8]
- [0046] [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물로 이루어지는 바니시 또는 도료.
- [0047] [9]
- [0048] [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 조성물로 이루어지는 바니시 또는 도료를, 그라비아 코터, 스핀 코터, 침지 (딥) 도공, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 콤파 코터, 닥터 나이프 코터, 바 코터, 키스 롤 코터, 커튼 플로 코터, 롤러 도공, 스프레이 도공, 정전 스프레이 도공, 로터리 스크린 프린트, 잉크젯 도공, 및 브러시 도포로 이루어지는 군에서 선택되는 도포 방법에 사용하는 방법.
- [0049] [10]
- [0050] [9] 에 기재된 바니시 또는 도료와 도포 방법에 의해 형성되는 도막.

발명의 효과

- [0051] 본 발명에 의하면, 장기에 걸친 안정성을 갖는 함불소 공중합체 조성물, 및 당해 조성물을 사용한 불소 수지 도료 또는 바니시가 제공된다. 본 발명에 의하면 또한, 상기 함불소 공중합체 조성물의 제조 방법이 제공된다. 본 발명에 의하면 또한, 상기 불소 수지 도료 또는 바니시를, 그라비아 코터, 스핀 코터, 침지 (딥) 도공, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 콤파 코터, 닥터 나이프 코터, 바 코터, 키스 롤 코터, 커튼 플로 코터, 롤러 도공, 스프레이 도공, 정전 스프레이 도공, 로터리 스크린 프린트, 잉크젯 도공, 및 브러시 도포로 이루어지는 군에서 선택되는 도포 방법에 사용하는 방법, 및 상기 바니시 또는 도료와 도포 방법에 의해 형성되는 도막이 제공된다.

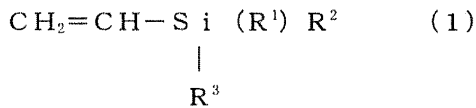
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] [작용]
- [0053] 본 발명은, 안정제로서 아민 화합물을 특정한 범위의 양으로 사용하는 것이 특징이다. 일반적으로, 실리콘 오일 등의 유기 규소 화합물을 함유하는 반응계에 아민 화합물을 첨가하면, 반응액이 황변하는 것이 알려져 있다. 이 때문에, 아민 화합물은 유기 규소 화합물을 함유하는 도료 또는 바니시의 안정제에 사용되어 오지 않았다. 본 발명의 함불소 공중합체도 중합 단위가 유기 규소 화합물이기 때문에, 고분자량의 유기 규소 화합물이고, 아민 화합물을 안정제로서 사용하면 착색 등의 문제가 우려되었다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 예상외로, 아민 화합물의 첨가량을 특정한 범위로 선택함으로써, 착색의 정도 등을 최소한으로 억제하여, 착색 등의 문제가 해소된 장기 안정성이 우수한 함불소 공중합체 조성물을 제조할 수 있는 것을 알아내었다. 착색 등의 문제가 해소되었으므로 본 발명의 함불소 공중합체 조성물은 도료 또는 바니시로서도 유용하다.
- [0054] [함불소 공중합체 조성물]
- [0055] 본 발명의 함불소 공중합체 조성물은,
- [0056] 중합 단위로서, 플루오로올레핀을 5 ~ 85 몰%, 상기 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 중에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물을 0.001 ~ 50 몰% 포함하여 구성되는 함불소 공중합체,
- [0057] 용매, 및
- [0058] 아민 화합물
- [0059] 을 포함한다.

[0060] [합불소 공중합체]

[0061] 하기 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 중에서 선택되는 1 종 이상의 유기 규소 화합물과 플루오로올레핀의 공중합체가, 장기에 있어서의 발수발유성, 반복되는 오염 제거성, 내약품성, 내후성이 우수하여, 다양한 용도에 유용하다. 본 발명은, 상기 중합 단위에 더하여 추가로 알킬비닐에테르, 알킬알릴에테르, 비닐에스테르, 메타크릴산에스테르 및 아크릴산에스테르 중에서 선택된 1 종 이상의 중합 단위를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 합불소 공중합체도 제공한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「-COO-」 또는 「-OOC-」 는 에스테르 결합을 의미한다.

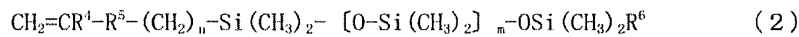
[0062] [화학식 7]



[0063]

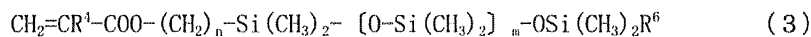
[0064] (여기서, R¹, R², 및 R³ 은, 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기, 페닐기, -CF₃, -C₂H₄CF₃, -C(CH₃)₃ 또는 -OSi(CH₃)₃ 을 나타낸다. R¹, R², 및 R³ 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다.)

[0065] [화학식 8]



[0066]

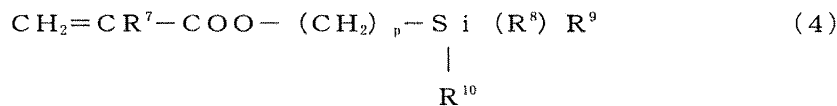
[0067] [화학식 9]



[0068]

[0069] (여기서, R⁴ 는 수소 원자 또는 메틸기, R⁵ 는 에테르기 (즉, -O-), R⁶ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, n 은 0 ~ 10, m 은 0 ~ 420, 특히 0 ~ 160 을 나타낸다.)

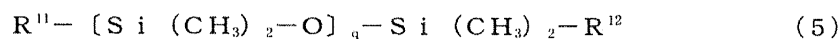
[0070] [화학식 10]



[0071]

[0072] (여기서, R⁷ 은 수소 원자 또는 메틸기, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰ 은 각각 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 부틸기 (예를 들어, n-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, sec-부틸기 등) 또는 -OSi(CH₃)₃ 을 나타낸다. R⁸, R⁹, 및 R¹⁰ 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 된다. p 는 0 ~ 10 을 나타낸다.)

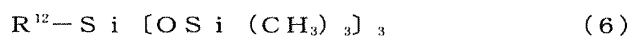
[0073] [화학식 11]



[0074]

[0075] (여기서, R¹¹ 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 혹은 -(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂ 혹은 -(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂ 혹은 -CH=CH₂ 를 나타내고, R¹² 는 -(CH₂)_r-OOC(CH₃)C=CH₂ 혹은 -(CH₂)_r-OOC-HC=CH₂ 혹은 -CH=CH₂ 를 나타내고, q 는 1 ~ 420 을 나타내고, r 은 1 ~ 6 을 나타낸다.)

[0076] [화학식 12]



[0077]

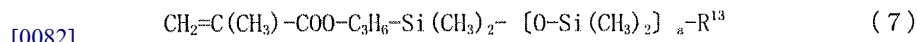
[0078] (여기서, R¹² 는 상기 정의한 바와 같음.)

[0079] 본 발명의 공중합체에 있어서, 플루오로올레핀으로는, 분자 중에 1 개 이상의 불소 원자를 갖는 올레핀으로서,

예를 들어 불화비닐리덴, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 등이 적합하다. 이들 플루오로올레핀은, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 배합해도 된다.

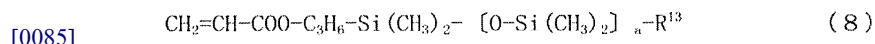
[0080] 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 으로 나타내는 유기 규소 화합물의 구체예로는, 비닐펜타메틸디실록산, 비닐헥사디메틸실란, 비닐메틸비스(트리메틸실록시)실란, 비닐트리에틸실란, 비닐(트리플루오로메틸)디메틸실란, 비닐(3,3,3-트리플루오로프로필)디메틸실란, 비닐트리메틸실란, 비닐트리스(트리메틸실록시)실란, 비닐-t-부틸디메틸실란, 비닐디에틸메틸실란, (3-아크릴록시프로필)메틸비스(트리메틸실록시)실란, 3-메타크릴록시프로필비스(트리메틸실록시)메틸실란, (3-아크릴록시프로필)트리스(트리메틸실록시)실란, 메타크릴록시프로필트리스(트리메틸실록시)실란, 메타크릴록시메틸트리메틸실란, 편말단이 메타크릴 변성된 반응성 실리콘 오일, 편말단이 아크릴 변성된 반응성 실리콘 오일, 양말단이 메타크릴 변성된 반응성 실리콘 오일, 양말단이 아크릴 변성된 반응성 실리콘 오일, 일반식 (7), (8), (9) 및 (10) 으로 나타내는 유기 규소 화합물 등이, 적합하다. 이들 유기 규소 화합물은, 각각 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 배합해도 된다. 이들 유기 규소 화합물의 분자량은, 100 ~ 30,000 이 바람직하다.

[0081] [화학식 13]



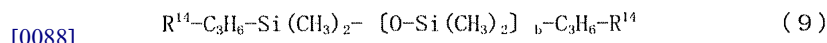
[0083] (여기서, -C₃H₆- 은 프로필렌기를 나타내고, R¹³ 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, a 는 1 ~ 250 을 나타낸다.)

[0084] [화학식 14]



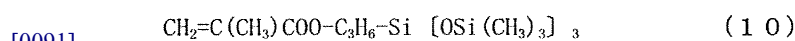
[0086] (여기서, -C₃H₆- 은 프로필렌기를 나타내고, R¹³ 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, a 는 1 ~ 250 을 나타낸다.)

[0087] [화학식 15]



[0089] (여기서, R¹⁴ 는 -OOC(CH₃)C=CH₂ 를 나타내고, b 는 1 ~ 250 을 나타낸다.)

[0090] [화학식 16]



[0092] (여기서, -C₃H₆- 은 프로필렌기를 나타낸다.)

[0093] 알킬비닐에테르의 구체예로는, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, 이소펜틸비닐에테르, 터서리펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, 이소헥실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, n-헵틸비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-노닐비닐에테르, n-데실비닐에테르, n-운데실비닐에테르, n-도데실비닐에테르, n-트리데실비닐에테르, n-테트라데실비닐에테르, n-펜타데실비닐에테르, n-헥사데실비닐에테르, n-헵타데실비닐에테르, n-옥타데실비닐에테르, n-노나데실비닐에테르, n-이코실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 옥타데실비닐에테르, 글리시딜비닐에테르, 글리시딜옥시메틸비닐에테르, 글리시딜옥시에틸비닐에테르, 글리시딜옥시부틸비닐에테르, 글리시딜옥시펜틸비닐에테르, 글리시딜옥시시클로헥실비닐에테르, 하이드록시메틸비닐에테르, 하이드록시에틸비닐에테르, 하이드록시프로필비닐에테르, 하이드록시부틸비닐에테르, 하이드록시펜틸비닐에테르, 하이드록시헥실비닐에테르, 하이드록시헵틸비닐에테르, 하이드록시옥틸비닐에테르, 하이드록시노닐비닐에테르, 하이드록시데실비닐에테르, 하이드록시운데실비닐에테르, 하이드록시도데실비닐에테르, 하이드록시트리데실비닐에테르, 하이드록시테트라데실비닐에테르, 하이드록시펜타데실비닐에테르, 하이드록시헥사데실비닐에테르, 하이드록시헵타데실비닐에테르, 하이드록시옥타데실비닐에테르, 하이드록시노나데실비닐에테르, 하이드록시이코실비닐에테르, 디에틸렌글리콜모노비닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노비닐에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르, 시클로헥실비닐에테르, 4-하이드록시시클로헥실비닐에테르 등을 들 수 있다.

- [0094] 알킬알릴에테르의 구체예로는, 에틸알릴에테르, 부틸알릴에테르, 시클로헥실 알릴에테르, 이소부틸알릴에테르, n-프로필알릴에테르, 알릴글리시딜에테르, 3-알릴옥시-1,2-프로판디올, 글리세롤- α -모노알릴에테르, 에틸렌글리콜모노알릴에테르 등을 들 수 있다.
- [0095] 아크릴산에스테르의 구체예로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, n-헵틸아크릴레이트, n-옥틸아크릴레이트, n-노닐아크릴레이트, n-데실아크릴레이트, n-운데실아크릴레이트, n-도데실아크릴레이트, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시부틸아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0096] 메타크릴산에스테르의 구체예로는, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, n-헵틸메타크릴레이트, n-옥틸메타크릴레이트, n-노닐메타크릴레이트, n-데실메타크릴레이트, n-운데실메타크릴레이트, n-도데실메타크릴레이트, n-트리데실메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, n-펜타데실메타크릴레이트, n-헥사데실메타크릴레이트, n-헵타데실메타크릴레이트, n-옥타데실메타크릴레이트, n-노나데실메타크릴레이트, n-이코실메타크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 시클로헥실메타크릴레이트, 메타크릴산2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 3-하이드록시프로필메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸메타크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0097] 비닐에스테르로는, 구체적으로는, 아세트산비닐, n-부티르산비닐, 이소부티르산비닐, 프로피온산비닐, 카프로산비닐, 카프릴산비닐, 카프르산비닐, 라우르산비닐, 미리스트산비닐, 팔미트산비닐, 스테아르산비닐 등의 카르복실산비닐에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0098] 본 발명의 함불소 공중합체는, 장기에 있어서의 발수발유성, 반복되는 오염 제거성, 내약품성, 내후성이 우수한 도막을 형성할 수 있지만, 또한 이들 단위에 더하여, 사용 목적 등에 따라 20 몰% 를 초과하지 않는 범위에서 다른 공중합 가능한 단량체 단위를 포함할 수도 있다.
- [0099] 그 다른 공중합 가능한 단량체로서, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로올레핀류, 2-(피플루오로헥실)에틸비닐에테르 등의, 할로겐화 비닐에테르류, 2-(피플루오로부틸)에틸메타크릴레이트, 2-(피플루오로헥실)에틸메타크릴레이트 등의 할로겐화 메타크릴산에스테르류, 2-(피플루오로부틸)에틸아크릴레이트, 2-(피플루오로헥실)에틸아크릴레이트 등의, 할로겐화 아크릴산에스테르류를 들 수 있다.
- [0100] 그 함불소 공중합체에 있어서 중합 단위 플루오로올레핀이 5 몰% 보다 적은 경우에는, 도료 베이스로서 사용했을 경우에, 충분한 내오염성이 얻어지지 않아 바람직하지 않다. 또 85 몰% 보다 많은 경우에는 각종 용제에 대한 용해성이 저하되어 바람직하지 않다. 바람직하게는 30 ~ 80 몰% 이다. 또, 일반식 (1), (2), (3), (4), (5) 및 (6) 중에서 선택되는 유기 규소 화합물의 비율이 0.001 몰% 보다 적은 경우에는, 장기에 있어서의 충분한 발수발유성이 얻어지지 않아 바람직하지 않다. 또 50 몰% 보다 많은 경우에는 충분한 내약품성, 내후성이 얻어지지 않아 바람직하지 않다. 그 유기 규소 화합물의 비율은, 바람직하게는 0.005 ~ 30 몰% 이다.
- [0101] 본 발명의 함불소 공중합체는, 소정 비율의 단량체 혼합물을 중합 개시제를 사용하여 용액 중합법에 의해 공중합시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0102] 용액 중합법에 사용되는 중합 개시제로는, 예를 들어 t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-부틸퍼옥시아세테이트 등의 퍼옥시에스테르형 과산화물, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디노르말프로필퍼옥시디카보네이트 등의 디알킬퍼옥시디카보네이트, 벤조일퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 등이 사용된다. 중합 개시제의 사용량은, 그 종류, 공중합 반응 조건 등에 따라 적절히 선택되지만, 통상적으로, 사용하는 중합 단위 (단량체) 전체량에 대하여, 0.005 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.1 ~ 2 중량% 의 범위에서 선택된다.
- [0103] 본 발명의 함불소 공중합체를 용액 중합법에 의해 얻기 위한 특히 바람직한 용매로는, 예를 들어, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 자일렌, 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.
- [0104] 공중합 반응에 있어서의 반응 온도는, 통상적으로 0 °C ~ 100 °C, 바람직하게는 10 °C ~ 90 °C 의 범위에서 선택된다. 또, 반응 압력에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상적으로 0.1 ~ 10 MPa, 바람직하게는 0.1 ~ 5 MPa 의 범위에서 선택된다. 또한, 그 공중합 반응은, 적당한 연쇄 이동제를 첨가하여 실시할 수 있다.
- [0105] 본 발명의 함불소 공중합체가 경화 부위로서 하이드록실기를 함유하는 경우, 다가 이소시아네이트류를 사용하여

상온에서 경화시킬 수 있다. 그 다가 이소시아네이트류로는, 예를 들어 헥사메틸렌다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등의 무환 변성 다이소시아네이트나 그 부가물, 이소시아누레이트류를 갖는 다가 이소시아네이트를 바람직하게 들 수 있지만, 이들 중에서 이소시아누레이트류를 갖는 다가 이소시아네이트가 특히 유효하다. 이소시아네이트류를 사용하여 상온 경화를 실시시키는 경우에는, 디부틸주석디라우레이트 등의 공기 촉매의 첨가에 의해 경화를 촉진시킬 수도 있다.

[0106] 또한, 멜라민 경화제, 우레아 수지 경화제, 다기 염기산 경화제 등을 사용하여 가열 경화시킬 수도 있다. 그 멜라민 경화제로는, 예를 들어 부틸화 멜라민, 메틸화 멜라민, 에폭시 변성 멜라민 등을 들 수 있고, 용도에 따라 각종 변성도의 것이 적절히 사용되며, 또 자기 축합도도 적절히 선택할 수 있다. 우레아 수지 경화제로는, 예를 들어 메틸화 우레아 수지나 부틸화 우레아 수지 등을 들 수 있고, 다기 염기산 경화제로는, 예를 들어 장사슬 지방족 디카르복실산, 방향족 다가 카르복실산류 및 이들의 산 무수물 등을 들 수 있다.

[0107] 또한, 블록화 다가 이소시아네이트류도 경화제로서 적합하게 사용할 수 있다. 또, 멜라민 경화제 또는 우레아 수지 경화제의 사용 시에는, 산성 촉매의 첨가에 의해 경화를 촉진시킬 수도 있다.

[0108] 또, 본 발명의 함불소 공중합체가 경화 부위로서 에폭시기를 함유하는 경우, 통상적인 경화성 에폭시 도료에 사용되고 있는 경화제, 예를 들어 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌헵타민 등과 같은 지방족 아민류 또는 그 변성물, 메타페닐렌디아민, p-p'-디아미노디페닐메탄, 디아미노페닐술폰 등과 같은 방향족 아민류 또는 그 변성물, 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 옥살산, 헥사하이드로프탈산, 피멜산 등의 다가의 카르복실산 또는 그 무수물 등을 들 수 있다.

[0109] [용매]

[0110] 본 발명의 함불소 공중합체를 주성분으로 하는 불소 수지 도료 혹은 바니시 또는 경화성 불소 수지 도료 혹은 바니시를 제조하는 경우에는 각종 용매가 사용 가능하며, 예를 들어 자일렌, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 아세트산에스테르류, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 에틸셀로솔브 등의 글리콜에테르류, 시판되는 각종 시너류 등을 들 수 있지만, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 자일렌, 톨루엔이 특히 바람직하다. 또, 필요에 따라 아크릴 수지, 에폭시 수지를 첨가하는 것이 가능하다. 함불소 공중합체를 도료 중에 5 ~ 80 중량%, 특히 20 ~ 60 중량% 포함하도록 조절하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0111] [아민 화합물]

[0112] 본 발명에 있어서 안정제로는, 아민 화합물을 사용한다. 아민 화합물로는, 제 1 아민, 제 2 아민, 제 3 아민 등의 유기 아민을 들 수 있다. 또한, 제 3 아민으로는, 트리알킬아민이 바람직하고, 특히 탄소수 1 ~ 4의 저급 알킬기를 갖는 트리알킬아민, 예를 들어, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리부틸아민 등을 들 수 있다. 아민 화합물 중에서도, 특히, 트리에틸아민, 트리부틸아민 (특히, 트리이소부틸아민) 이 안정제로서의 성능, 착색의 정도, 입수 용이성 등의 이유에 의해 바람직하다.

[0113] [함불소 공중합체 조성물의 제조 방법]

[0114] 본 발명의 함불소 공중합체 조성물의 제조를 위한 본 발명의 함불소 공중합체와 용매의 혼합은, 볼 밀, 페인트셰이커, 샌드 밀, 3 분 룰 밀, 니더 등의 통상적인 도료화에 이용되는 각종 기기를 사용하여 실시할 수 있다. 이 때, 필요에 따라 본 발명의 조성물의 필수 성분인 아민 화합물을 첨가할 수 있고, 또한, 아크릴 수지, 안료, 분산 안정제, 점도 조절제, 레벨링제, 자외선 흡수제 등의 임의 성분을 첨가할 수도 있다. 본 발명의 함불소 공중합체는 용액 중합법에 의해 제조되므로, 중합 후의 반응액에는 함불소 공중합체 및 용매가 주성분으로서 포함되어 있고, 이 반응액에 소정량의 아민 화합물을 첨가하여, 본 발명의 함불소 공중합체 조성물로 할 수 있다.

[0115] 아민 화합물의 첨가량은, 본 발명의 함불소 공중합체의 총중량의 0.005 ~ 10 중량% 인 것이 바람직하고, 0.05 ~ 10 중량% 인 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 5 중량% 인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 아민 화합물의 첨가량은, 상기 함불소 공중합체 100 중량부당 0.005 ~ 10 중량부의 비율로 포함하는 것이 바람직하고, 0.05 ~ 10 중량부의 비율로 포함하는 것이 보다 바람직하고, 0.05 ~ 5 중량부의 비율로 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 아민 화합물의 양이 지나치게 적으면, 장기에 걸쳐 겔화를 방지하는 것이 곤란해지는 경향이 있다. 한편, 아민 화합물의 양이 지나치게 많으면, 동일한 안정화 효과를 얻기 위해서 안정제가 낭비되고, 착색 등의 정도를 무시할 수 없게 되는 경향이 있다.

[0116] [함불소 공중합체 조성물의 용도]

- [0117] 본 발명의 함불소 공중합체 조성물은, 장기의 보존 안정성이 우수하여, 3 개월 보관 후에도 점도의 상승이나 색상의 변화가 실질적으로 일어나지 않는다. 이 때문에, 도료나 바니시의 용도에 적합하다. 구체적으로는, 본 발명의 함불소 공중합체 조성물로부터 조제된 도료 또는 바니시는, 그라비아 코터, 스펀 코터, 칩지 (딤) 도공, 롤 코터, 리버스 롤 코터, 콤파 코터, 닥터 나이프 코터, 바 코터, 키스 롤 코터, 커튼 플로 코터, 롤러 도공, 스프레이 도공, 정전 스프레이 도공, 로터리 스크린 프린트, 잉크젯 도공, 브러시 도포 등의 도포 방법에 적합하다.
- [0118] 도장 물품의 용도로는, 예를 들어 다음에 예시하는 바의 광범위한 용도에서의 이용이 가능하다. 외장 용도로는, 예를 들어, 자동차 외장 도장, 자동차 외장 도장 필름, 자동차 도장 보호 필름, 자동차 윈도우 필름, 자동차 마킹 필름 등의 차량용 외장 필름류를 들 수 있다. 구체적으로는, 자동차 차체, 범퍼, 스포일러, 도어 노브, 헤드 램프, 윙커, 사이드 미러, 라디에이터 그릴, 휠 등의 자동차 외장 및 외장 부품류를 들 수 있다. 또, 오토바이 차체, 핸들, 새들, 가솔린 탱크 등의 오토바이 외장 및 외장 부품류를 들 수 있다. 그 밖에 전철 등의 차량류의 외장, 외장 필름, 외장 부품을 들 수 있다. 또, 자동차, 오토바이, 전철 등의 차량에 있어서의 윈도우 필름, 유리 표면 코트, 마킹 필름, 보호 필름, 도장 등을 들 수 있다. 또, 자동차 등의 차량에 있어서의 내장 용도로는, 자동차 내장 시트, 핸들, 미터 패널, 컨트롤 패널, 대시보드, 도어 내장 등의 용도, 및 이들 용도에 있어서의 도료, 보호 필름, 의장성 필름 등을 들 수 있다.
- [0119] 이들 이외의 용도로서, 예를 들어, 이형 필름이나 휴대 전화, 스마트 폰, 퍼스널 컴퓨터, 텔레비전, 포터블 단말 (게임기를 포함한다), 프린터 등의 전자 기기, 텔레비전, 에어컨, 전자 레인지, 냉장고, 세탁기, 공기 청정기, 청소기, 환기팬 등의 가전류, 완구류, 선반, 책장, 침대, 책상, 의자, 소파 등의 인테리어류, 환기팬, 레인지 후드, 키친 패널, 스테인리스 싱크, 욕조, 화장실 등의 용도, 및 이들 용도에 있어서의 도료, 보호 필름, 의장성 필름 등을 들 수 있다. 또, 건축물 등에 있어서의 윈도우 필름, 유리 표면 코트, 옥외 마킹 필름, 각종 물품의 보호 필름, 건축용 (建材用) 도장 등을 들 수 있다.
- [0120] 실시예
- [0121] 다음으로 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.
- [0122] (실시예 1)
- [0123] 내용적 1 L 의 스테인리스제 교반기가 부착된 오토클레이브 (압력 : 10 MPa) 에, 탈기한 후, 불화비닐리덴 (이하 VDF 라고 약기한다) 4.7 g, 테트라플루오로에틸렌 (이하 TFE 라고 약기한다) 29.6 g, 하기 식 :
- [0124] [화학식 17]
- [0125]
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{60}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$$
- [0126] 으로 나타내는 유기 규소 화합물 11.4 g, 하이드록시부틸비닐에테르 (이하 HBVE 라고 약기한다) 42.7 g, 시클로헥실비닐에테르 (이하 CHVE 라고 약기한다) 46.7 g, 메타크릴산메틸 (이하 MMA 라고 약기한다) 136.0 g, 아세트산부틸 400 g, 메틸에틸케톤 50 g 및 t-부틸퍼옥시피발레이트 5 g 을 넣고, 교반하면서 내온을 60 °C 로 승온하였다. 그 후, 교반하면서 반응을 계속하고, 20 시간 후 교반을 정지하고, 반응을 종료하였다. 중합 반응 직후의 반응액의 외관은 무색 투명 액체였다.
- [0127] 반응액의 가스 크로마토그래프 (GC) 분석에 의해, 폴리머 수량 (收量) (함불소 공중합체 수량) 은 236 g, 모노머 반응율은 87 % 였다. 얻어진 공중합체, 아세트산부틸 및 메틸에틸케톤을 포함하는 반응액에 트리이소부틸아민 0.71 g 을 첨가하여 본 발명의 함불소 공중합체 조성물을 얻었다. 별도 단리하여 얻어진 공중합체의 무수 아세트산에 의한 아세틸화법에 의해 측정된 수산기량은 88 mgKOH/g 수지, 연소법에 의한 불소 함유량은 8.0 wt%, GPC 로 측정된 수평균 분자량은 2.0×10^4 였다. 얻어진 함불소 공중합체 조성물의 특성을 다음의 방법으로 조사하였다. 결과를 [표 1] 에 나타낸다.
- [0128] [도막의 제조]
- [0129] 얻어진 함불소 공중합체 조성물에 그 폴리머 (함불소 공중합체) 의 수산기/NCO 기가 1/1.1 이 되도록 코로네이트 HX [닛폰 폴리우레탄 공업 (주) 제조] 를 첨가하고, 아세트산부틸로 고형분 농도가 29 % 가 되도록 희석하여 도제 (塗劑) 를 조정하고, 조정 유리판 위에 #40 의 바 코터에 의해 도포하고, 80 °C 에서 24 시간 가열 처리

하여 두께 25 μm 의 도막을 제조하고, 평가하였다.

- [0130] [보존 안정성]
- [0131] 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 14 일간 보관 후의 함불소 공중합체 조성물의 가드너 색수를 석유 제품 색시험기 OME 2000 (닛폰 전색 공업 주식회사 제조) 을 사용하여 측정하고, 평가하였다. 보존 안정성의 촉진 시험으로서, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 14 일 보존한 후의 결과를 평가한다. 이것은, 당업계에 있어서, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 14 일간 보관하는 것은 상온에서 6 개월 보관하는 것에 상당하는 것으로 생각되고 있기 때문이다.
- [0132] [도막 황색도 (YI)]
- [0133] 도막의 황색도 (YI) 를 핸디형 분광 색차계 NR 555 (닛폰 전색 공업 주식회사 제조) 에 의해 측정하였다.
- [0134] [탁도 (HAZE)]
- [0135] 도막의 탁도 (HAZE) 를 헤이즈미터 HM-150L2 (주식회사 무라카미 색채 기술 연구소 제조) 에 의해 측정하였다.
- [0136] (실시예 2 ~ 10, 비교예 1 ~ 4)
- [0137] [표 1] 에 나타내는 단량체를 사용하여 상기 실시예 1 의 조작에 준거하여 공중합체 및 공중합체 조성물을 제조하고, 이들의 특성을 동일하게 조사하였다. 결과를 [표 1] 에 나타낸다. 또한, 비교예 1 ~ 4 는 본 발명 범위 외의 비교예이다. 또, 표 1 에 있어서 아민 화합물의 양은, 반응액 중의 폴리머 수량 (함불소 공중합체 수량) 을 100 중량부로 했을 경우의 중량부로 표시하였다.

표 1

투입 비율 θ (물%)	임시예				비교예										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	
플루오로올레핀	4.7 (3)	15.8 (10)	54.4 (42.5)	78.7 (49.8)			60.5 (38.3)					71.1 (45)			60.5 (38.3)
필수 단량체	29.6 (12)	12.4 (5)	85.0 (42.5)	68.9 (27.9)			53.1 (21.5)					111.2 (45)			68.9 (27.9)
유기 규소 화합물	11.4 (0.1)		9.2 (0.1)	11.4 (0.1)			11.4 (0.1)					11.4 (0.1)			11.4 (0.1)
수산화 (OH 기) 함유		0.3 (0.001)													
DECMAVE			39.4 (14.9)												
HBVE	42.7 (14.9)	57.3 (20)		43 (15)			43.0 (15)					28.4 (9.9)			43.0 (15)
기타 단량체															
CHVE	46.7 (15)			22.4 (7.2)			46.7 (15)								46.7 (15)
n-BVE							25.0 (10.1)								25.0 (10.1)
없음	136.0 (55)	160.7 (65)													
폴리머 (합물소 공중합체) 수량 (g)	236	190	168	179			147					209			147
안정제 (아민 화합물)				0.3		0.005	0.3	5	7	10					
트리아메타민 (중량부)															
트리아스부타민 (중량부)															
수지 용액 외관 (중합 반응 직후)	무색 투명 액체	무색 투명 액체	흰색 백탁 액체	무색 투명 액체			무색 투명 액체					백탁			무색 투명 액체
중합체의 OH 기 (mgKOH/g수지)	88	146	99	117			141					56			141
중합체의 수평균 분자량 M _n (×10 ⁴)	2.0	1.8	2.0	2.2			3.0					4.9			3.0
수지 용액 가드너	1	1	1	1			1					-			1
도막 황색도 (YI)	6.09	5.91	7.98	6.15			6.36					-			6.15
HAZE	0.3	0.6	55.0	0.9			0.4					-			1.0
수지 용액 가드너 (30°C-14)	2	1	1	1			1	1	2	3		-			2.2
도막 황색도 (YI) (원 후)	6.25	5.99	8.32	6.13	6.04	6.2	5.79	6.28	6.33	6.22		-			6.15
HAZE	0.2	0.5	41.9	0.5	0.4	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3		-			0.3

[0138]

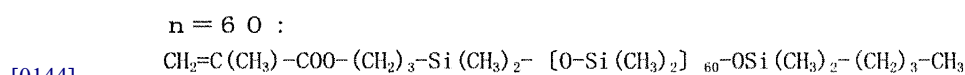
[0139] (1) 플루오로올레핀

[0140] VDF : 불화비닐리덴

[0141] TFE : 테트라플루오로에틸렌

[0142] (2) 유기 규소 화합물의 구조식 :

[0143] [화학식 18]



[0145] [화학식 19]

$n = 150$:

[0146] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-[\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_{150}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

[0147] (3) 수산기 (OH 기) 함유

[0148] DEGMVE : 디에틸렌글리콜모노비닐에테르

[0149] HBVE : 하이드록시부틸비닐에테르

[0150] (4) 수산기 (OH 기) 없음

[0151] CHVE : 시클로헥실비닐에테르

[0152] n-BVE : n-부틸비닐에테르

[0153] MMA : 메타크릴산메틸

[0154] 아민 화합물을 함불소 공중합체 100 중량부당 0.005 중량부 ~ 10 중량부의 범위로 포함하는 본 발명의 함불소 공중합체 조성물은, 50 °C 에서 14 일 보존한 후에도, 가드너 색수가 1 ~ 3 으로 낮고, 도막 황색도 (YI) 가 8.32 이하이고, 탁도가 41.9 이하이며, 변색 등이 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. 플루오로올레핀을 4 몰% 사용한 비교예 1 의 단량체 혼합물은 중합 반응이 일어나지 않고, 함불소 공중합체가 얻어지지 않았다. 플루오로올레핀을 90 몰% 사용한 비교예 2 의 함불소 공중합체 조성물은, 백탁 고점조 액체이기 때문에 그 후의 평가를 실시하지 않았다. 아민 화합물을 포함하지 않는 비교예 3 및 4 는 각각 보관 개시로부터 7 일째 및 5 일째에 각각 겔화하였다. 표 1 에 기재된 시험 결과로부터, 아민 화합물의 첨가량을 특정한 범위로 선택함으로써, 착색의 정도 등을 최소한으로 억제하여, 착색 등의 문제가 해소된 장기 안정성이 우수한 함불소 공중합체 조성물을 제조할 수 있는 것을 알 수 있었다. 착색 등의 문제가 해소되었으므로 본 발명의 함불소 공중합체 조성물은 도료 또는 바니시로서도 유용하다.